

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-002747

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C07C233/47

C07C231/02

C07C231/24

(21)Application number : 02-402237

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 14.12.1990

(72)Inventor : MIYAGAWA KOJI  
MUTO TADASHI  
ASANO SACHIKO

## (54) PURIFICATION OF N-LONG CHAIN-ACYL ACIDIC AMINO ACID SALT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To purify an N-long chain-acyl acidic amino acid salt in high purity from a synthetic solution of the amino acid salt synthesized with the use of a mixed solvent of water and a hydrophilic organic solvent.

CONSTITUTION: In a solution consisting of a mixture of water and a hydrophilic organic solvent at an arbitrary ratio, an acidic amino acid is condensed with a long chain aliphatic halide having an 8-22C saturated or unsaturated acyl group in the presence of an alkali at pH 8-13.5. The obtained reactional solution of an N-long chain-acyl acidic amino acid salt is subjected to membrane-separation process to obtain the amino acid salt of high purity.

Ultrafiltration or ion exchange membrane electrophoresis using a membrane module made of a material of polyamide, polysulfone, modified polysulfone, cellulose acetate, etc., is applicable to the membrane-separation process.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-2747

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/47		7106-4H		
231/02				
231/24				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平2-402237

(22) 出願日 平成2年(1990)12月14日

(71) 出願人 000113137

ヘキストジャパン株式会社  
東京都港区赤坂8丁目10番16号

(72) 発明者 宮川 幸士

静岡県掛川市旭ヶ丘1丁目17-15

(72) 発明者 武藤 正

静岡県小笠郡大東町大坂1840

(72) 発明者 浅野 幸子

埼玉県越谷市袋山1276-2

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の精製法

(57) 【要約】

【目的】 水と親水性有機溶媒の混合溶媒を用いて合成されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の合成液から該アミノ酸塩を高純度で精製すること。

【構成】 上記合成液を膜分離プロセスに通すことによって高純度の上記アミノ酸塩を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と親水性有機溶媒を任意の割合で混合した溶液中で、酸性アミノ酸と炭素原子数 8~22の飽和または不飽和アシル基を持つ長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下でpH 8~13.5で縮合させて得られるN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の反応液を膜分離プロセスを用いることにより、高純度のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を得ることを特徴とする、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の精製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水と親水性有機溶媒の混合溶媒を用いて合成されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の合成反応液から該アミノ酸塩を高純度で精製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 N-長鎖アシル酸性アミノ酸の各種無機塩または有機塩は界面活性作用、殺菌作用を有し、生分解性も良いために、洗浄剤、分散剤、殺菌剤等に使用されているが、特に化粧品、トイレタリー分野でよく使われている。

【0003】 N-長鎖アシル酸性アミノ酸の一般的に用いられている既知の合成法は、水と親水性有機溶媒中でアルカリの存在下に酸性アミノ酸と長鎖脂肪酸ハライドを反応させるものである（特公昭46-8685号公報、特公昭51-38681号公報および特公昭48-35058号公報参照）。

【0004】 上記合成法によって合成される該アミノ酸塩は以下の二つの精製法によって精製されている：

1) その一つは、上記合成法により合成された反応液に水を加え希釈し、鉱酸でpHを強酸性にしてN-長鎖アシル酸性アミノ酸を晶析させるものである。しかし実際にこの方法で分離されたN-長鎖アシル酸性アミノ酸は、含水率が高く、その水に含まれる無機塩等の不純物を除去することが困難である。

【0005】 また、晶析したN-長鎖アシル酸性アミノ酸を常法により水で洗浄し、その不純物を除去しようとしても、含水率がさらに高まり、ペースト状になるだけで不純物は除去できない。

【0006】 このように晶析して得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩をアルカリで中和し、目的とするN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を得ても、無機塩等の副生成物が多く含まれ純度の高いものの製造は困難である。

2) もう一つの精製法は、上記の合成法による反応液を水と親水性有機溶媒の混合溶媒になるように調整した後、加温し、親水性有機溶媒の沸点付近において、鉱酸を加え、pHを酸性に調整することにより、水層と該アミノ酸を含む有機層とに分離し、得られた有機層から溶媒を除去し、得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸をアルカリで中和しするか、または溶媒を除去する前の有機層をアルカリで中和後溶媒を除去して、目的とするN-アシル

酸性アミノ酸塩を得るものである。

【0007】 この方法によれば、1)の精製法より高い純度のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を得ることができるが、上記水層/有機層分離時に用いた溶媒を完全に除去することは困難である。その為、中和して得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩水溶液を加熱し、水とその溶媒を共沸除去する工程を何度も行うか、その水溶液を加熱乾燥させ完全に揮発成分を除去するかして、溶媒を除去しなければならない。

10 【0008】 しかしながら、上記のような溶媒除去工程を経ても、臭気の強い親水性溶媒を用いた時には、製品中にその溶媒が微量残留すれば、化粧品用原料の洗浄剤、分散剤、乳化剤として使用できないほどの臭気を有する製品ができってしまう。また化粧品分野以外でもこのN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を配合する抗菌剤、洗剤等の最終製品の香りに強い影響を及ぼす。例えばアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の臭気の強い親水性溶媒は、注意深く除去しなければならない。

20 【0009】 このように上記の精製方法は、水層/有機層分離工程や、溶媒除去工程で、多量の熱量を消費するという点と、臭気の強い溶媒を用いた時に、脱臭管理が困難であるという点において、工業的に問題点が多い。

3) 後者の方法の場合には、親水性有機溶媒として、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール等のアルコール性の親水性有機溶媒を用いることもできる。化粧品、家庭用洗剤の中には、エタノール、イソプロパノール等のアルコールを含む製品も多く、においの面ではアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の臭気の強い非アルコール性の親水性有機溶媒より、上記アルコール性の親水性溶媒の方が使用し易く、製品中に微量残留していてもにおいが弱いため、におい管理が容易である。しかしアルコール性の親水性有機溶媒を用い、2)の精製法で述べたように、pHを酸性にし、水層/有機層分離を行うと、使用したアルコール性有機溶媒と分離生成したN-長鎖アシル酸性アミノ酸が脱水縮合反応を起こし、N-長鎖アシル酸性アミノ酸アルコールエステルや未反応の長鎖脂肪酸ハライド由来の遊離脂肪酸のアルコールエステルが生成し、精製困難な不純物が生成することがわかった。これらの不純物は製品を乾燥し、石油エーテル可溶分を測定することにより検出される。

4) 今までは、アルコール性親水性有機溶媒を用いれば、臭気が低い製品ができることが分かっているにもかかわらず、3)で述べた問題の為、2)の方法でしかN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩は精製されていない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、水と親水性有機溶媒の混合溶媒を用いて合成される

3

N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の合成反応液からN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を高純度で簡単に分離精製することができ且つ上記の従来技術の欠点を有さない方法を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の合成反応液から膜分離プロセスを用いることにより、簡単な工程で高純度のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を得ることを見出した。

【0012】従って本発明の対象は、水と親水性有機溶媒を任意の割合で混合した溶液中で、酸性アミノ酸と炭素原子数 8~22の飽和または不飽和アシル基を持つ長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下でpH 8~13.5で縮合させて得られるN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の反応液を膜分離プロセスを用いることにより、上記反応の際に生成する塩、未反応物および反応媒体、更に場合により低分子副反応物を除去し、高純度のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩を得ることを特徴とする、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の精製法に関する。

【0013】本発明で行う膜分離プロセスは、電気透析や限外濾過法である。すなわち、本発明においては、ポリアミド、ポリスルホン、改質ポリスルホン、酢酸セルロース等の素材からなる膜モジュール、例えば中空糸膜、スパイラル膜、ファインチューブ膜やチューブ膜等のモジュールを用い限外濾過法により、精製を行うか、またはイオン交換膜電気透析法により精製を行う。

【0014】限外濾過法を用いる場合には、例えば操作圧力5~45 kg/cm<sup>2</sup>、温度0~60度で操作することができる。

【0015】上記の本発明の方法で精製したN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、不純物含有量の指標となる石油エーテル可溶分は、0~6%（固形分に対して）であり、2)で述べたような水槽/有機層分離による精製方法の6~15%と比較するとかなり低い値であり、純度の高いものである。

【0016】本発明で用いる長鎖脂肪酸ハライドは、炭素原子数 8~22の飽和または不飽和アシル基を持つものであり、例えばオレイルクロリド、ラウロイルクロリド、パルミトイルクロリド、ステアロイルクロリド等の単一組成の脂肪酸クロリド等の他、ヤシ油脂肪酸クロリド、牛脂肪酸クロリド等の混和脂肪酸クロリドも同様に使用することができる。

【0017】原料であるアミノ酸はα-アミノ酸、β-アミノ酸、ω-アミノ酸等の各種アミノ酸が用いられる。

【0018】アルカリとしては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

【0019】本発明で使用する親水性有機溶媒には、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソ

4

プロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール等のアルコール性親水性溶媒並びにアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の非アルコール性親水性有機溶媒がある。

【0020】これらの有機溶媒と水との混合溶媒は任意の割合であり、13~87%の有機溶媒と87~13%の水との混合比が好ましい。

【0021】本発明の方法は、親水性有機溶媒の中でも、特にメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等の前述の3)にあるように、水層/有機層分離を行うと不純物が多く生成するアルコール性の親水性溶媒を用いた場合に特に有用である。

【0022】本発明の有利な実施形態の一つは、水と親水性有機溶媒を任意の割合で混合した溶液の中で酸性アミノ酸と長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下でpH 8~13.5で縮合反応させて得られるN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩の反応液をpH 6~10に調整し、水で希釈した後10℃から60℃の間で、適切な膜を用い電気透析または限外濾過等で分離を行う。

#### 【0023】

【実施例】本発明を実施例および比較例によって更に詳細に説明する。

#### 【0024】実施例 1

L-グルタミン酸モノナトリウム塩199g (1.18 mol)をイソプロパノール120mlと水574mlの混合溶媒に溶解し、これに135gの47.5%濃度水酸化ナトリウム (1.60 mol)を加えて得たpH 13.5の溶液に0℃~35℃以内に冷却しながらラウロイルクロリド219g (1.00 mol)と47.5%濃度水酸化ナトリウム125g (1.48 mol)を同時に1時間かけて滴下する。その間反応液のpHは、13.0~13.5に保つ。さらに2時間攪拌し、反応熟成後、濃塩酸110gを加え中和し、pHを7.0~8.0に調整する。

【0025】この反応液に2200mlの水を加え、主要成分分子量200~500のポリアミド系限外濾過膜を用い操作圧力10~20 kg/cm<sup>2</sup>、温度20~30℃、給水流量13~15リットル/m<sup>2</sup>・時間で2時間不純物除去を行う。

【0026】給水を止め、全体の溶液量が1484mlに成るまで濃縮する。この溶液に含まれるイソプロパノールは、0.2%だが、においはほとんどしない。

【0027】この溶液を乾燥して得られた355gのN-ラウロイル-L-グルタミン酸ジナトリウムの白色粉末の中の無機塩は0.1%以下であり、石油エーテル可溶分は3.7%であった。

#### 【0028】比較例 1

上記の7.0~8.0にpH調整されている反応終了溶液にさらに濃塩酸を約130g加え、pHを1以下にした後、温度70℃で1時間静置し、有機層を分離する。その有機層を減圧下に加熱 (80℃、150 mm Hg)し、イ

5

ソプロパノールを除去し、残渣の中より145gを取り出し、230mlの水を加え、攪拌しながら約50gの32%濃度水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH7~8に調整する。この水溶液に含まれているイソプロパノールは、1.6%であり、強いにおいがする。

【0029】またこの溶液を乾燥して得られた白色粉末中の無機塩は、1.6%であり、石油エーテル可溶分は10.2%であった。

#### 【0030】実施例2

L-グルタミン酸モノナトリウム199g (1.18mol) 10  
をアセトン180mlと水574mlの混合溶媒に溶解し、これに135gの47.5%の水酸化ナトリウム(1.60ml)を加えて得たpH13.5の溶液に0℃~35℃以内で冷却しながらラウロイルクロリド219g (1.00mol)と47.5%濃度水酸化ナトリウム125g(1.48mol)を同時に1時間かけて滴下する。その間反応液のpHは13.0~13.5に保つ。

【0031】さらに2時間攪拌し、反応熟成後、濃塩酸110gを加え中和し、pHを7.0~8.0に調整する。この反応液に2200mlの水を加え実施例1と同様に不純物の除去を行う。給水を止め、全体の溶液量が1484mlになるまで濃縮する。

【0032】この溶液中に含まれる無機塩は0.1%以下であり、アセトンは0.1%だが、かなりアセトン臭がする。

#### 【0033】比較例2

上記の7.0~8.0にpH調整されている反応終了溶液に、エタノール30ml、濃塩酸約125gを加えてpHを1以下にした後、温度70℃で1時間静置し、有機層を分離する。その有機層を減圧下加熱(80℃、150mmHg) 30  
し、エタノールを除去し、これに1100mlの水を加え攪拌しながらpHが7~8になるように32%濃度水酸化ナトリウムを加える。

6

【0034】この溶液に含まれているエタノールは1.4%であり、かなりエタノール臭が残っている。

【0035】またこの溶液を乾燥して得られた白色粉末中の無機塩は1.5%であり、石油エーテル可溶分は9.8%であった。

#### 【0036】実施例3

DL-アスパラギン酸157g(1.18mol)をアセトン180mlと水530mlの混合溶媒に懸濁し、227gの47.5%濃度水酸化ナトリウム(2.70mol)を加えて得られたpH13.5の溶液に0~35℃以内で冷却しながら塩化ココイル(=ヤシ油脂肪酸クロリド)227g(1.00mol)と47.5%濃度水酸化ナトリウム125g(1.48mol)を同時に1時間かけてゆっくりと滴下する。その間、反応液のpHは13.0~13.5に保つ。

【0037】さらに2時間攪拌し、反応熟成後、濃塩酸110gを加え中和し、pHを7.0~8.0に調整する。

【0038】この反応液に2200mlの水を加え、実施例1と同様に、不純物の除去を行う。給水を止め、全体の溶液量が1484mlになるまで濃縮する。

【0039】この溶液の中に含まれるアセトンは0.1%以下であるが、かなりアセトン臭がのこっている。

【0040】この溶液を乾燥して得られたN-ココイル-DL-アスパラギン酸ジナトリウムの白色粉末中の無機塩は0.1%以下であり、石油エーテル可溶分は2.8%であった。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明の精製法は、簡単であるだけでなく、従来の晶析による精製法や水層/有機層分離による精製法の場合に達成できなかった不純物または有機溶媒の充分な除去を初めて達成し、その結果として高純度のN-長鎖アシル酸性アミノ酸塩をもたらした点で、産業への貢献は顕著である。